

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Овеченко Дмитрия Сергеевича** «Электролюминесценция нанопористого оксида алюминия при его анодно-электролизном формировании в химически чистой воде и некоторых неводных электролитах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – оптика

Актуальность темы диссертационной работы

Формирование оксид-барьерных пленок на поверхности «вентильных» металлов имеет определяющее значение при создании всевозможных элементов и изделий фотоники, микро- и оптоэлектроники. За последние 30 лет особую актуальность в этом направлении получило создание таких пленок с наноструктурной организацией, а экономически выгодной и методологически простой технологией их реализации – электролизное оксидирование металлов. Одним из доступных в сырьевом плане и легко оксидируемым металлом оказался алюминий, способный к анодно-электролизному формированию его оксида (Al_2O_3) из системы упорядоченных нанопор с минимальным диаметром до десятков нанометров. Как правило, Al_2O_3 названной структуры формируется в водных растворах различных кислот органической или неорганической природы или их солей, а для сопровождающего этот процесс явления электролюминесценции (ЭЛ) делалась попытка ее привлечения для контроля этапов зарождения, формирования и роста нанопор. Однако масштабное привлечение электролюминесцентного контроля электролизного оксидирования сдерживается большим многообразием используемых видов электролитов, их концентраций, композиций, условий и режимов анодирования алюминия, что существенно осложняет интерпретацию и затрудняет сопоставление результатов исследований ЭЛ, оставляя вопрос о механизме явления, причинах генерации и природе центров люминесценции дискуссионным. Поэтому задача исключения влияния электролитных добавок на формирование Al_2O_3 наноструктурной организации и интерпретацию результатов исследований природы его ЭЛ остается актуальной проблемой. Представленная диссертационная работа Овеченко Д.С. направленная на ее решение.

Научная новизна результатов, положений и выводов

К основным новым научным результатам диссертации Овеченко Д.С. следует отнести:

1. Обнаружение явления электролюминесценции при анодировании алюминия в химически чистой (дистиллированной) воде разно-изотопного состава водорода и демонстрация возможности при этом формирования

Al_2O_3 ячеисто-нанопористой структуры толщиной до $3,5 \mu\text{m}$ в течение 2000 s , а также доказательство возникновения ЭЛ задолго до формирования такой структуры. Установление линейного роста оксида за указанный период времени анодирования алюминия в воде при фиксированных напряжении $1,2 \text{ kV}$ и температуре 298 K . Обнаружение в спектрах ЭЛ Al_2O_3 доминирующей по интенсивности составляющей с длиной волны $440 \pm 3 \text{ nm}$, а также нестационарность люминесценции как по спектральному составу, так и по интенсивности отдельных участков спектра за указанное время анодирования металла. Выявление в УФ спектрах незначительного увеличения оптического поглощения воды, а также изменения ее удельной электропроводности после анодирования алюминия.

2. Выявление определяющей роли напряженности электрического поля в генерации ЭЛ Al_2O_3 и разработка соответствующей физико-математической модели, показывающей максимально достижимые величины полей на элементах нанопористой структуры оксида порядка $4 \cdot 10^8 \text{ V/m}$, которое также способно приводить к проявлению эффектов Ричардсона-Шоттки и Пула-Френкеля.

3. Установление кинетических закономерностей изменения плотности тока, интегральной светимости и спектров ЭЛ Al_2O_3 при его формировании в ряде спиртов, сложных эфиров и кетонов. Показано, что в спиртах, имеющих молярную массу (M_r) углеводородных радикалов более 100 g/mol , Al_2O_3 вообще не формируется, как и не генерируется ЭЛ при вышеуказанном напряжении $1,2 \text{ kV}$ и температуре 298 K . В спиртах с $M_r < 100 \text{ g/mol}$ наблюдается не только эффективное оксидирование алюминия, но и яркая люминесценция, сопоставимая по светимости с регистрируемой для воды порядка 10^{-4} lm/m^2 . Установлено существенное влияние изомерии молекул спиртов, а также структуры сформированных в них оксидных пленок на ЭЛ. В спектрах люминесценции Al_2O_3 для использованных спиртов доминирует длинноволновая компонента с длиной волны $625 \pm 5 \text{ nm}$.

4. Анодирование алюминия в сложных эфирах и кетонах, как веществах, содержащих в молекулах карбонильную и карбоксильную группы, обеспечивающие эффективный перенос электронов. Обнаружение при этом ряда особенностей: в отличие от воды и спиртов ни в одном из этих соединений после процедуры анодирования не было обнаружено изменений в их химическом составе методами УФ, ИК и ЯМР спектроскопии. Однако, в составе самих оксидов выявилось существенное содержание углерода, наибольшая концентрация которого оказалась для сформированных в диэтилоксалате и метилпирролидоне. Кроме того, генерация ЭЛ в эфирах наблюдалась только на предварительно оксидированном в воде алюминиевом аноде, а в кетонах – еще и на чистом металле. Причем, в ацетилацетоне за время анодирования 1700 s способен образовываться Al_2O_3 толщиной порядка $1 \mu\text{m}$ высокоупорядоченной ячеистой структуры из нанопор средним диаметром 50 nm . В отличие от эфиров, кетоны обладают лучшей электрон-транспортной способностью, а формируемый или преобразуемый в них Al_2O_3 (предварительно сформированный в

дистиллированной воде за время 300 с) генерирует ЭЛ с очень широкими спектральными полосами и различными спектральными максимумами, приходящимися на диапазон 455 – 468 nm для ацетилацетона и 545 – 630 nm для остальных соединений названных классов.

Практическая значимость полученных результатов

1. Возможность электролизного оксидирования алюминия в химически чистой воде разно-изотопного состава водорода и обнаружение при этом фотон-генерационных явлений открывает сразу две возможности: управление процессом роста и формирования Al_2O_3 наноструктурной организации под «контролем» его ЭЛ и изотопного разделения соединений (в частности, водорода) за счет их разных масс, а также величин напряженности электрического поля, локализуемых на наноструктурных элементах оксида. Очевидно, что этот принцип может быть распространен и на другие металлы с «вентильными» свойствами.

2. Выявление фотон-генерационных явлений на границе раздела растущий Al_2O_3 –жидкий диэлектрик (неводный электролит из молекул с карбонильной или карбоксильной группой) и отсутствие достоверно регистрируемых продуктов электролиза в последнем позволяет не только создать жидкостный источник света, но и открывает перспективу нового направления – «неводной нанотехнологии».

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования не вызывает сомнений, поскольку ее материалы прошли апробацию в восемнадцати публикациях, большая часть которых – на конференциях Всероссийского и Международного уровней. Надежность результатов определена путем проведения большого комплекса грамотно поставленных экспериментов, корректным применением широко используемых методов и средств в оптике, физике наночастиц, а также приемов их физико-математического описания. Теоретическим результатам сопоставлены экспериментальные данные, между которыми имеется корреляция. Кроме того, проведенные по теме диссертации исследования поддержаны грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-32-90112 «Электролюминесценция на оксид-барьерных наноструктурах металлов, формируемых в химически чистой воде»).

Оценка содержания диссертации и ее завершенности

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, приложения и списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 130 страниц, включая 34 рисунка, 12 таблиц и список цитированной литературы из 136 наименований, включающего собственные публикации автора. Диссертация отражает значительный объем проделанной

теоретической и экспериментальной работы, выполненной на высоком научно-техническом уровне. Поставленные в работе задачи исследования явления электрогенерированной люминесценции при формировании оксида алюминия нанопористой структуры в химически чистой воде и некоторых неводных электролитах были решены с использованием комплексного подхода, включающего применение широкого спектра современных методов исследования, адаптацию существующих, а также привлечение методов физико-математического моделирования.

Диссертация Овеченко Д.С. является самостоятельной законченной научно-исследовательской работой, в которой решена научная задача по выявлению основных причин возникновения ЭЛ при формировании нанопористого Al_2O_3 , как в химически чистой воде разно-изотопного состава водорода, так и некоторых неводных электролитах – жидких диэлектриках, относящихся к классу спиртов, сложных эфиров и кетонов. Кроме того, автором показаны и практически реализованы условия, исключающие необходимость учета каких-либо добавок в жидком диэлектрике при интерпретации результатов исследований ЭЛ на примере формируемого Al_2O_3 , что имеет существенное значение для развития нанотехнологии в управляемом синтезе оксид-барьерных наноструктур по их электролюминесценции.

Публикации основных результатов

Полученные в диссертационной работе результаты отражены в 18 опубликованных работах, в том числе 2 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 5 статьях – в журналах, входящих в Международные реферативные базы данных и систем цитирования (WoS и Scopus).

Автореферат содержит краткое изложение всех основных результатов диссертационной работы и в полной мере соответствует содержанию диссертации. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с действующими ГОСТами и требованиям ВАК РФ.

Замечания по диссертационной работе

При общей положительной оценке диссертационной работы на некоторые полученные в ней результаты следует сделать ряд замечаний:

1. Как тема диссертации, так и все ее содержание сконцентрировано автором только на исследовании электролюминесценции, возникающей при положительном потенциале анодируемого алюминия. Однако известно и катодное свечение металлов в электролитах, то есть, находящихся при отрицательном потенциале. В экспериментальной части диссертации какие-либо данные или указания на это отсутствуют. В связи с чем возникает двойкий вопрос: то ли в описанных условиях явление ЭЛ вообще не возникает на катоде, то ли оно просто не исследовалось автором?

2. Согласно экспериментальным данным параграфа 2.2 установлено, что электролюминесценция растущей пленки Al_2O_3 возникает задолго до ее какой-либо структурной организации. Кроме того, например, на стр. 41 автор пишет: «...на начальной стадии электролизного оксидирования Al в ДТВ характерно появление ЭЛ через 17 ± 1 s после приложенного напряжения, что является дополнительным подтверждением ранее сделанного вывода о не обязательном наличии у Al_2O_3 ячеисто-пористой структуры для генерации излучения.». Вместе с тем на основе результатов физико-математического моделирования делается такое заключение: «...из полученного результата можно заключить, что создаваемая ячеисто-нанопористой структурой Al_2O_3 или ее элементами напряженность электрического поля является одной из определяющих причин генерации и/или интенсификации ЭЛ». Однако, это заключение сделано для уже сформировавшейся пленки оксида с ячеисто-нанопористой организацией структуры. При этом неясными остались причины генерации ЭЛ именно на начальной стадии пленкообразования, поскольку в тексте диссертации об этом нет однозначных пояснений.

3. На стр. 43 и далее уже при физико-математическом моделировании кинетики распределения напряженности электрического поля в системе двуслойного конденсатора на стр. 62 и 63 автор ведет речь о проявлении эффектов Вина, Ричардсона-Шоттки и Пула-Френкеля, то есть об эффектах, связанных с существенной зависимостью электропроводности диэлектриков рассматриваемого конденсатора от напряженности электрического поля, величина которого по приведенным расчетам может достигать порядка 10^8 V/m. Как правило математически это выражается произведением исходной электропроводности материала на экспоненту, содержащую напряженность электрического поля. В приведенном автором дифференциальном уравнении (13) и полученных при его решении уравнениях (14), (15) и (17) такой экспоненциальный множитель отсутствует.

4. При исследовании электролюминесценции анодируемого алюминия в дейтериевой воде автор затронул очень важную область не только в оптике и нанотехнологии, но и ядерной индустрии по разделению изотопов. Однако результат таких исследований ограничен только данными оптической спектроскопии ЭЛ и УФ спектров поглощения воды на предмет образования в ней продуктов электролиза. Поскольку основным источником света является образующийся оксид, то представляло бы интерес выяснить распределение по всей его толщине и/или объему, поступающих из электролита изотопов. Сказанное относится и к неводным диэлектрикам-электролитам, например содержащим «меченый» углерод.

Перечисленные выше недостатки и сделанные замечания носят дискуссионный характер и не ставят под сомнение полученные в диссертации результаты, не снижают научной новизны и практической ценности работы, как и не влияют на ее высокую оценку в целом.

Заключение

Диссертационная работа «Электролюминесценция нанопористого оксида алюминия при его анодно-электролизном формировании в химически чистой воде и некоторых неводных электролитах» по форме, содержанию, актуальности и полноте решенных задач, совокупности новых и практически значимых научных результатов соответствует всем требованиям, предъявляемым Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (ред. от 11.09.2021 г.), а ее автор, Овеченко Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – оптика.

Официальный оппонент, профессор,
профессор кафедры общей физики
Южного федерального университета,
доктор физико-математических наук



Богатин Александр Соломонович

20.06.2022 г.

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
профессор кафедры общей физики,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5
Тел.: 8(863) 297-53-27; 8(863) 218-40-00
asbbogatin@sfnedu.ru
<http://www.sfnedu.ru>

Подпись А.С. Богатина заверяю.
Декан физического факультета
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
доктор физико-математических наук, профессор



Мануилов Михаил Борисович